ÜBER SCHWEFELHALTIGE DERIVATE DES ANTHRACENS

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE
GENEHMIGT
VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
DER FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT
ZU BERLIN

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

VON

ALFRED SIMON

AUS POTSDAM

Tag der Promotion: 24. November 1919

Referenten:

Prof. Dr. Beckmann
Prof. Dr. Gabriel

Druck: Hans Winter, Charlottenburg, Nordhausener Straße 8

Meinem Vater
und dem
Andenken meiner Mutter

Theoretischer Teil

Das lebhafte Interesse, welches die Farbstoffe der Anthracenreihe seit der Alizarinsynthese durch Graebe und Liebermann in steigendem Maße beanspruchten, war die Veranlassung, daß namentlich von industrieller Seite eine sehr große Zahl von Substitutionsprodukten des Anthrachinons neu hergestellt und beschrieben wurden.

Für ihre Darstellung konnten in den meisten Fällen die Verfahren zur Anwendung kommen, die in der Benzolreihe erprobt sind. Die beiden Benzolkerne des Anthrachinons verhalten sich durchaus aromatisch, und auch die substituierenden Gruppen zeigen im wesentlichen dasselbe Verhalten, wie in der Benzolreihe. Es gelang bei fast allen diesen Derivaten, die Stellung der Substituenten zu ermitteln und Gesetzmäßigkeiten bei der Entstehung der Isomeren festzustellen, sodaß die Chemie der Anthrachinonderivate sich gegenwärtig schon fast in demselben Stadium der Durcharbeitung befindet, wie die der Benzol- und Naphtalinderivate.

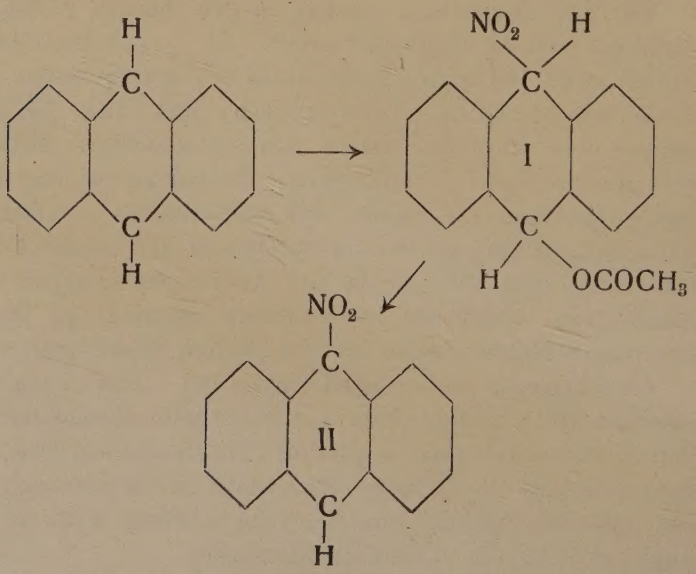
Im Gegensatz hierzu findet sich in der Literatur nur eine außerordentlich geringe Zahl von Substitutionsprodukten des Anthracens verzeichnet, obwohl die dem Benzol und Naphtalin entsprechenden Verbindungen namentlich für die Farbenchemie von außerordentlichem Interesse sein würden, wenn es gelänge, sie technisch zugänglich zu machen.

Dies konnte jedoch bisher nicht erreicht werden. Die üblichen Darstellungsmethoden versagen beim Anthracen fast durchweg oder geben vielmehr nicht das gewünschte Resultat. Die Ursache hierfür ist in dem eigentümlichen Verhalten der CH-Gruppen 9 und 10 zu suchen, welche nicht den Charakter

von Benzol-CH-Gruppen zeigen, sondern in ihrer Neigung, verschiedene anorganische und organische Verbindungen zu addieren, an ungesättigte Kohlenwasserstoffe der Fettreihe erinnern.

Durch neuere Arbeiten konnte namentlich der Verlauf der Einwirkung von Salpetersäure auf Anthracen in seinen verschiedenen Phasen aufgeklärt werden.

Beim Nitrieren von Anthracen in Eisessig mit der berechneten Menge HNO_3 bildet sich nach den Untersuchungen von Meisenheimer[1]) zunächst eine Verbindung, welche als der Essigester eines Additionsproduktes von Salpetersäure an Anthracen von der Konstitution I aufzufassen ist.

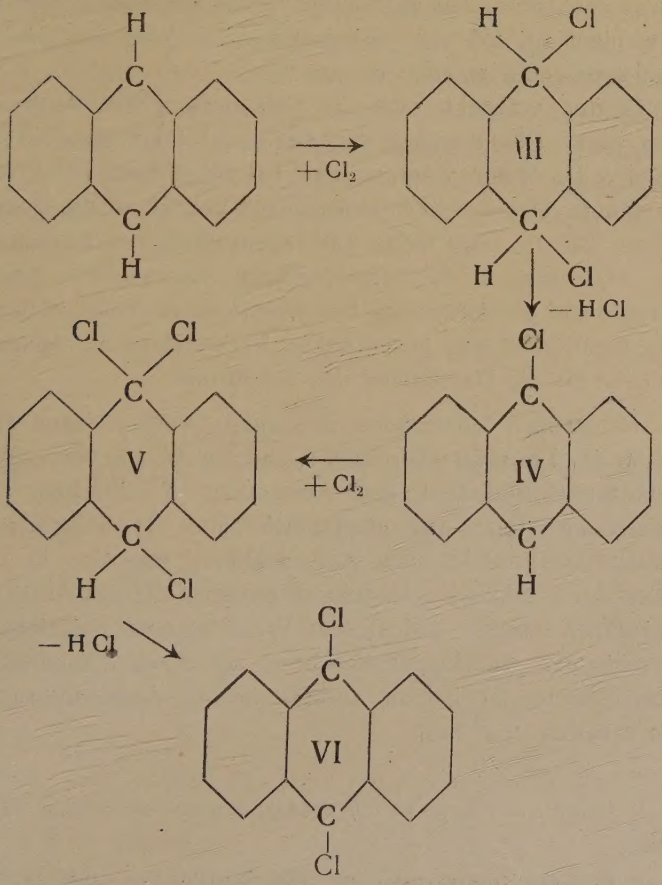


Durch Einwirkung von Alkalien verliert die Verbindung leicht Wasser und Essigsäure und geht in Nitroanthracen (II)

[1]) Meisenheimer und Connerade, Ann. 330, 133 (1904).

über. Eine Einführung von Nitrogruppen in die beiden äußeren Benzolkerne des Anthracens ist bisher nicht gelungen.

In ähnlicher Weise wird bei der Einwirkung von Chlor auf Anthracen zunächst ein Molekül Chlor addiert unter Bildung von 9—10 Anthracendichlorid (III), das leicht Salzsäure verliert und in 9-Chloranthracen (IV) übergeführt werden kann. Bei



weiterem Chlorieren wiederholt sich der Additionsvorgang, man erhält über das 9-10-Trichloranthracen (V) das 9-10-

Dichloranthracen (VI) und weiterhin allerdings auch Chlorderivate, welche Chlor in den Benzolkernen enthalten [2]).

Besonders eingehend ist aus technischen Gründen auch die Einwirkung von Schwefelsäure auf Anthracen studiert worden. Es gelingt zwar, beim Erwärmen mit wasserhaltiger Schwefelsäure verschiedene aromatische mono- und di-Sulfosäuren des Anthracens zu erhalten [3]); die Bildung verläuft aber so wenig glatt, daß eine technische Verwertung der Reaktion nicht ermöglicht werden konnte.

Glatter vollzieht sich die Sulfurierung des Anthracens nach einer Beobachtung der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. [4]) nur, wenn man sie bei Gegenwart von Eisessig vornimmt. Unter diesen Bedingungen gelingt es, die Reaktion bei der Bildung von mono-Anthracensulfosäuren festzuhalten. Die entstehenden Isomeren können voneinander getrennt werden, und die Anthracen-1-monosulfosäure findet in der Tat eine, wenn auch sehr beschränkte, Verwendung als Ausgangsmaterial für die Darstellung des 1-Anthrols.

Neben den vorstehend genannten Verbindungen findet sich in der Literatur allerdings noch eine Anzahl von weiteren Substitutionsprodukten des Anthracens beschrieben. Ihre Darstellung erfolgte aber ausnahmslos über die entsprechenden Substitutionsprodukte des Anthrachinons, die sich in vielen Fällen durch alkalische Reduktionsmittel in die des Anthracens überführen lassen. Auf diesem Wege wurden beispielsweise verschiedene Anthracensulfosäuren aus Anthrachinonensulfosäuren, ferner die beiden Anthramine aus Amidoanthrachinonen erhalten u. a. m.

---

[2]) Laurent, Ann. 34, 295 (1840); Anderson, Ann. 122, 294 (1862).

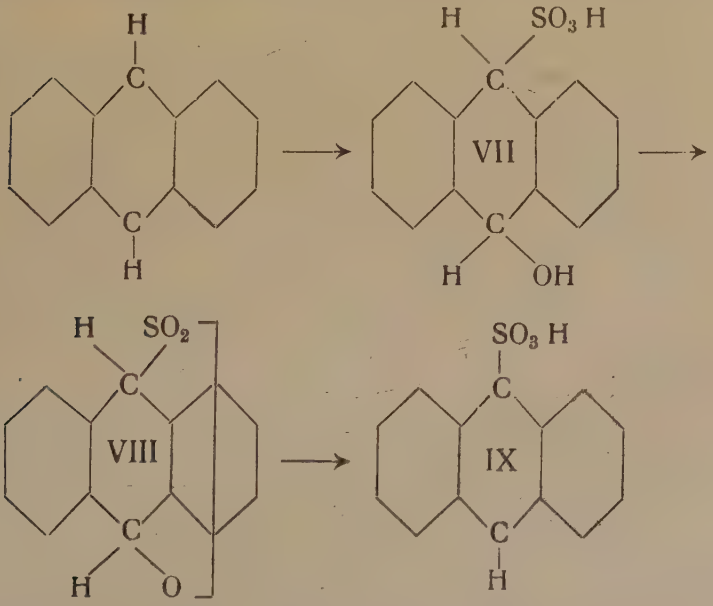
[3]) B. 8, 246 (1875); ebd. 28, 2258 (1895); Ann. 212, 43 (1882); D. R. P. 72 226, 76 280, 77 311; Friedländer IV. S. 271.

[4]) D. R. P. 251 695; Friedländer XI. S. 537.

Abgesehen davon, daß diese Reaktion naturgemäß nur auf widerstandsfähige Anthrachinonderivate anwendbar ist, deren substituierende Gruppen durch Reduktion nicht verändert oder eliminiert werden, ist sie mit Kosten verbunden, welche eine technische Verwendbarkeit bisher ausgeschlossen haben.

Ich stellte mir im folgenden zunächst die Aufgabe, zu untersuchen, in welcher Weise die Umsetzung von Anthracen mit Schwefelsäure verläuft, und es gelang mir, die einzelnen Phasen der Reaktion mit großer Wahrscheinlichkeit aufzuklären.

Bringt man wenig mehr als die berechnete Menge Schwefelsäuremonohydrat bei gewöhnlicher Temperatur in Gegenwart von Eisessig oder besser Essigsäureanhydrid auf Anthracen zur Einwirkung, so bildet sich, wie bei der Umsetzung mit



Salpetersäure, zunächst ein Additionsprodukt von der Formel VII, das leicht Wasser verliert und in einen neutralen anhydridartigen Körper VIII übergeht.

Durch Einwirkung von Alkalien entsteht aus diesem leicht das Natronsalz einer neuen Anthracensulfosäure (IX), die sich von den bisher bekannten durch ihre außerordentlich leichte Hydrolisierbarkeit unterscheidet. Sie zerfällt beim Erwärmen mit wässriger Salzsäure in gleiche Moleküle Anthracen und Schwefelsäure, und auch die gut kristallisierenden Salze zeigen eine ähnliche Zersetzlichkeit, so daß direkte Analysen derselben kein scharfes Resultat ergeben. Immerhin gelingt es, die charakteristischen Reaktionen einer Sulfogruppe durchzuführen und beispielsweise durch Reduktion des Sulfochlorids zu einem neuen Anthrylmerkaptan zu gelangen. Diese Verbindung, die wegen ihrer Beständigkeit und großen Reduktionsfähigkeit nach verschiedener Richtung von Interesse war, konnte jedoch in sehr viel besserer Ausbeute noch auf einem ganz anderen Wege erhalten werden.

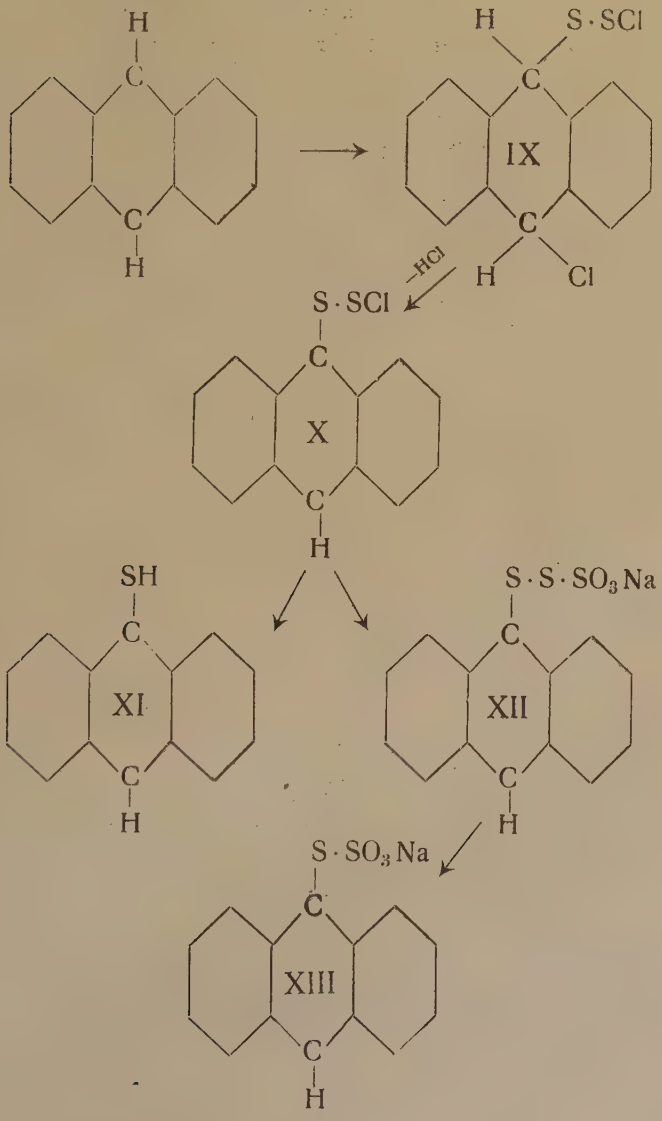
Die Einwirkung von Schwefelchlorür auf Anthracen ist bereits von technischer Seite untersucht worden. Wie die Farbenfabriken L. Casella & Co. [5]) fanden, bilden sich bei höherer Temperatur komplizierte, offenbar sehr hoch molekulare, schwefelhaltige Einwirkungsprodukte, die nach passender Reinigung als Küpenfarbstoff verwendet werden können und aus ihrer Lösung Textilfasern in gelben bis braunroten Tönen anfärben. Eine genaue Aufklärung des Bildungsverlaufs dieser Substanzen ist von der Firma anscheinend nicht versucht worden.

Es ergab sich nun, daß sich unter abgeänderten Bedingungen bei der Umsetzung von Anthracen mit Schwefelchlorür bei gewöhnlicher Temperatur unter Abspaltung von 1 Molekül Salzsäure zunächst eine schön kristallisierende Verbindung bildet, die die Zusammensetzung $C_{14} H_9 S_2 Cl$ und zweifellos die Konstitution X besitzt. Es hat also auch hier eine Addition von Chlorschwefel an die beiden mittleren Kohlenstoffatome

---

[5]) D. R. P. 242 029, 247 416; Friedländer X. 734.

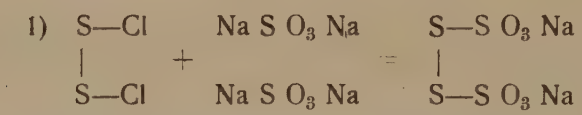
stattgefunden und die intermediär entstehende Verbindung IX weiterhin Salzsäure verloren.



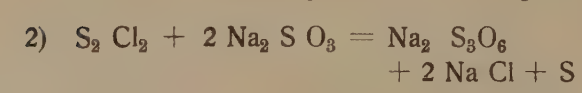
Daß sich Schwefel an dem Kohlenstoff 9 gebunden befindet, ergibt sich aus der glatten Bildung von Anthrachinon bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln. Die Gegenwart von 2 Schwefelatomen an einem Kohlenstoff folgt aus dem Verhalten gegen Reduktionsmittel wie gegen Natriumsulfit. Erstere (namentlich Schwefelnatrium) führen die Verbindung leicht und glatt in Anthryl-9-Merkaptan XI über, das nach diesem Verfahren auch technisch zugänglich ist.

Natriumsulfit dagegen setzt sie zu einer 9-Anthrylthioschwefelsäure (XIII) um. Wahrscheinlich entsteht intermediär die nicht existenzfähige Anthryldithioschwefelsäure XII, die dann unter Schwefelabspaltung in die Thioschwefelsäure übergeht.

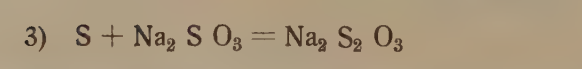
Einen ganz ähnlichen Reaktionsverlauf beobachtete Spring[6]) bei der Einwirkung von Natriumsulfit auf Schwefelchlorür. Er erhielt nicht das erwartete Tetrathionat (Gl 1), sondern Trithionat und Thiosulfat (Gl 2 und 3)



1) $\begin{matrix} S\text{—}Cl \\ | \\ S\text{—}Cl \end{matrix} + Na\,S\,O_3\,Na = \begin{matrix} S\text{—}S\,O_3\,Na \\ | \\ S\text{—}S\,O_3\,Na \end{matrix}$



2) $S_2\,Cl_2 + 2\,Na_2\,S\,O_3 = Na_2\,S_3O_6 + 2\,Na\,Cl + S$



3) $S + Na_2\,S\,O_3 = Na_2\,S_2\,O_3$

Während aromatische Derivate der Thioschwefelsäure von der Konstitution

$$R\,S\,S\,O_3\,H$$

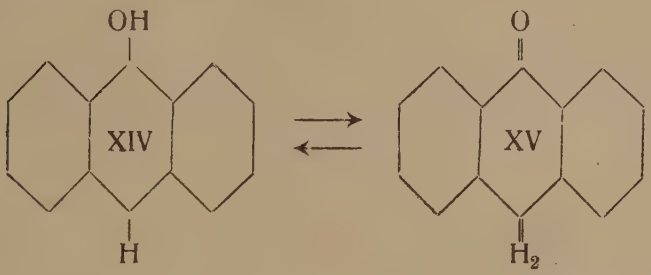
bereits bekannt sind, stellt das Umsetzungsprodukt von Anthracen mit Schwefelchlorür einen neuen Typus dar, und es dürfte von Interesse sein, diese Reaktion auf andere ungesät-

---

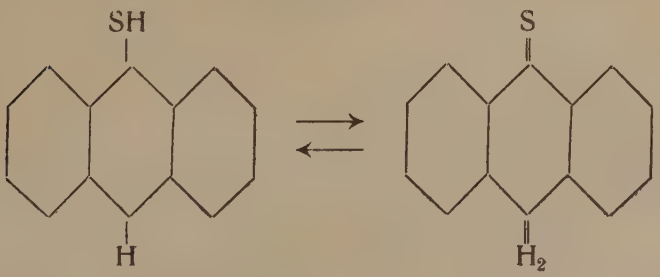
[6]) B. 6, 1108 (1873).

tigte Verbindungen auszudehnen, um festzustellen, ob der Reaktionsverlauf nicht von allgemeinerer Gültigkeit ist.

Das auf vorstehend skizziertem Wege erhaltene Anthrylmerkaptan wurde einer näheren Untersuchung unterworfen. Es ist das schwefelhaltige Analogen des 9-Anthranols (XIV), dessen Existenz durch die schönen Untersuchungen von K. Meyer[7]) sichergestellt ist. Die Verbindung, die in Lösungsmitteln eine charakteristische Fluorescenz zeigt und sich



leicht und momentan in Alkalien löst, geht bekanntlich in freiem Zustande schnell in das isomere, nicht fluorescierende, alkali-unlösliche Anthron (XV) über, das in der Sauerstoffreihe die bei weitem stabilere Modifikation darstellt.



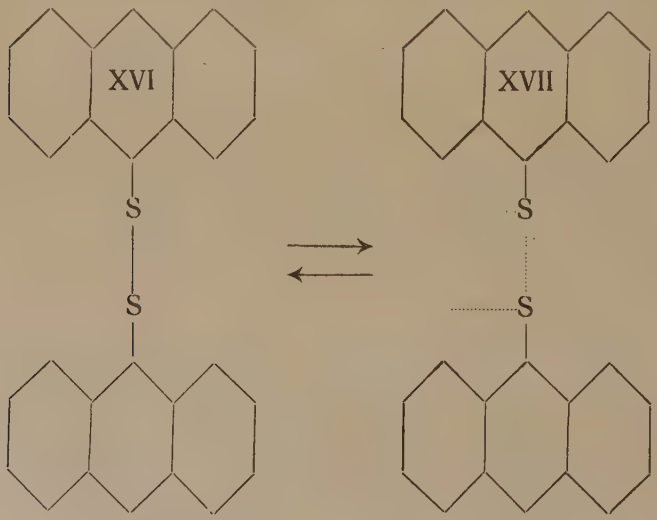
Es war von Interesse, festzustellen, ob auch das Anthrylmerkaptan befähigt ist, in *2* isomeren Formen aufzutreten. Es

[7]) Ann. 379, 37 (1911).

konnte jedoch hierfür kein sicherer Beweis erbracht werden. Auf jeden Fall ist, umgekehrt wie beim Anthron, hier die Enol- d. h. Merkaptankonfiguration die bei weitem beständigere.

In der Tat verhält sich die Verbindung bei allen Reaktionen durchaus wie ein normales Merkaptan. Sie löst sich leicht in Aetzalkalien oder Schwefelalkalien und bildet beispielsweise ein schön kristallisierendes Natriumsalz, das, wie aus dem experimentellen Teil ersichtlich, wegen seiner Schwerlöslichkeit in Salzlösung mit Vorteil zur Abscheidung und Reinigung des Merkaptans verwendet werden kann.

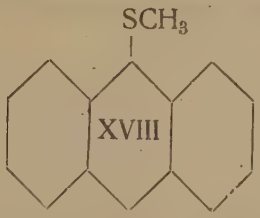
Durch Oxydationsmittel in alkalischer Lösung, schnell schon durch den Sauerstoff der Luft, geht das Merkaptan in das entsprechende Disulfid (XVI) über, das in schönen orangegelben Kristallen erhalten wurde. Die gelbe Lösung der Ver-



bindung in höhersiedenden indifferenten Lösungsmitteln, wie Xylol u. a. färbt sich in der Hitze tief orangerot und nimmt beim Erkalten wieder die ursprüngliche Färbung an; ein Verhalten, das die Annahme nahelegt, daß das Disulfid bei höherer Temperatur wenigstens teilweise in zwei ungesättigte Hälften

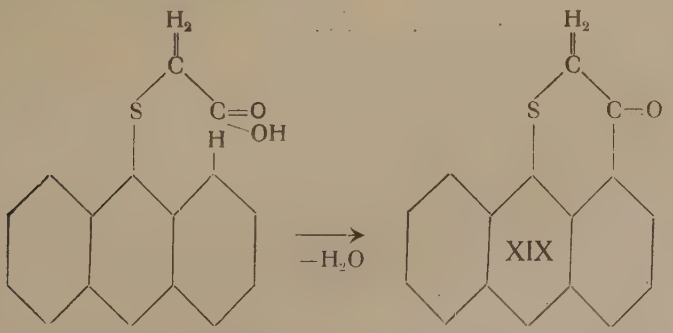
(XVII) aufgespalten wird nach Analogie der Hexaaryläthane, des Tetraphenylhydrazins und anderer Verbindungen.[8])

Wie alle Merkaptane reagiert auch das Anthrylmerkaptan außerordentlich leicht und glatt bei Gegenwart von Alkalien mit Halogenalkylen und analogen reaktionsfähigen Chlorderivaten. Dargestellt wurden der schön kristallisierende Methyläther (XVIII), sowie namentlich das Umsetzungsprodukt mit



XVIII

Chloressigsäure von der Formel $C_{14}H_9 S CH_2 COOH$, das einer näheren Untersuchung unterzogen wurde. Die als Anthryl-9-thioglykolsäure zu bezeichnende Verbindung wurde zunächst durch Darstellung einiger in normaler Weise erhältlichen Derivate, wie Salze, Ester, Chloride, näher charakterisiert. Vor allem schien es aber von Interesse, sie als Ausgangsprodukt für die Bildung eines neuen Ringsystems zu benutzen, dessen Entstehung z. B. durch Wasserabspaltung in folgender Weise möglich schien.

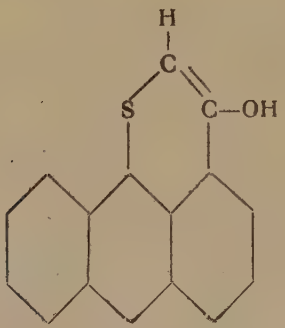


XIX

[8]) Schmidlin, Ber. 41, 2471 (1908); Wieland, Ann. 381, 200 (1911).

Es gelang in der Tat, eine derartige Verbindung (XIX) aus der Thioglykolsäure unter Anwendung verschiedener Kondensationsmethoden zu erhalten. Noch besser gelang ihre Darstellung aus dem Säurechlorid nach der Friedel-Crafts-schen Synthese.

Von diesem 1—9 Anthrylketopenthiophen, für das wegen der Bildung eines in Alkohol löslichen Natriumsalzes auch die desmotrope Formulierung

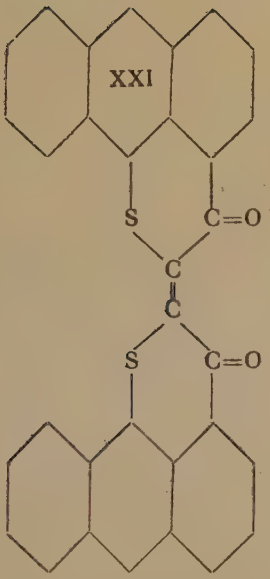


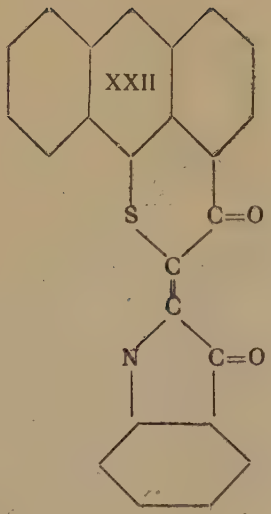
in Betracht zu ziehen ist, liegt bereits ein Analogon in dem 1—8 Naphtooxypenthiophen vor, welches Friedländer und Woroshzow[9]) auf einem etwas abweichenden Wege darstellten. Sie gingen von der 1—8 Aminonaphtoësäure aus, setzten deren Diazoniumverbindung mit xanthogensaurem Kalium zu 1—8 Thiolnaphthoësäure um, die sie dann in bekannter Weise über die 1—8 Naphtothioglykolsäure in das 1—8 Naphtooxypenthiophen überführten.

Das Verhalten des vorliegenden Anthracenderivates entspricht durchaus dem dieser Verbindung. Durch Oxydation in alkalischer Lösung entsteht der Bis 1—9 anthrylpenthiophenindigo (XXI), durch Kondensation mit α-Isatinanil der thioindigoide Farbstoff XXII.

---

[9]) Ann. 388, 22 (1912).

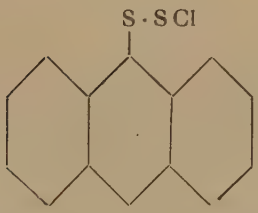




Beide Farbstoffe lassen sich durch alkalische Reduktionsmittel in Leukokörper überführen, die sich an der Luft leicht wieder oxydieren. Die Vergrößerung des Moleküls bedingt es, daß die Nuance im Vergleich mit den analogen Naphtalinderivaten stark nach grün verschoben ist.

Experimenteller Teil

Anthryldithiochlorid.



Für die Darstellung dieser Verbindung erwies sich nach mehrfachen Versuchen folgende Vorschrift als zweckmäßig:

50 g Anthracen werden in einem Filtrierstutzen mit 60 bis 65 g Schwefelchlorür übergossen und zu einer möglichst gleichmäßigen Masse durchgerührt. Nach kurzer Zeit beginnt unter lebhafter Entwicklung von Salzsäure eine Reaktion, die die Temperatur auf 30 bis 40° steigen läßt. Das Gemisch wird zunächst dünnflüssiger und erstarrt dann nach wenigen Minuten zu einem nahezu trockenen porösen Kristallkuchen, aus dem noch vorhandenes Schwefelchlorür durch Digerieren mit Petroläther, Absaugen und gründliches Nachwaschen entfernt wird. Ausbeute 70 g = 90 % der Theorie. Das so erhaltene Reaktionsprodukt enthält kaum noch unangegriffenes Anthracen. Zur Reinigung wird es zweckmäßig in ganz wenig warmem Schwefelkohlenstoff gelöst und durch Abkühlen des Filtrats auf 0° in schön ausgebildeten, gelblichroten, glänzenden Kristallen abgeschieden, die nach dem Trocknen an der Luft analysenrein sind.

Analyse: [10])

1)	0,1967 g	Substanz	gaben	0,0989 g Ag Cl
2)	0,2238 g	„	„	0,3282 g $BaSO_4$
3)	0,1966 g	„	„	0,3402 g $BaSO_4$
4)	0,2000 g	„	„	0,3416 g $BaSO_4$

	Ber. für $C_{14}H_9S_2Cl$	Gef.
Cl	12,81 %	12,44 %
S	1) 23,17 %	2) 23,21 %
		3) 23,52 %
		4) 23,46 %

Die Verbindung ist schwer löslich in Petroläther, leicht löslich in den übrigen wasserfreien organischen Lösungsmitteln, wie Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, namentlich aber in Schwefelkohlenstoff, zersetzt sich jedoch bei längerem Erwärmen damit unter Salzsäureentwickelung. Ebenso bewirken wasserhaltige Lösungsmittel, wie Alkohol, Eisessig, Aceton, sehr schnell eine Zersetzung. Bei schnellem Erhitzen schmilzt die Verbindung bei 117—118° ebenfalls unter Zersetzung, deren Verlauf in seinen einzelnen Phasen nicht vollständig aufgeklärt wurde.

Sehr reaktionsfähig erweist sie sich auch Ammoniak und aromatischen Basen, wie Anilin, Toluidin usw. gegenüber. Auch hier konnte der Reaktionsverlauf nicht aufgeklärt werden, da die Reaktionsprodukte durchweg eine sehr geringe Kristallisationsfähigkeit zeigten und nur in Form von gelbroten Harzen erhalten werden. Die einzige Substanz, die daraus

---

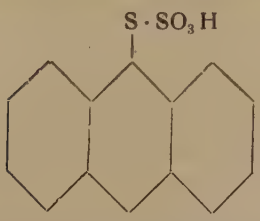
[10]) Bei der Schwefelbestimmung war es nicht erforderlich, die Substanz im zugeschmolzenen Rohr zu zersetzen. Konzentrierte Salpetersäure oxydiert sie schon bei gelindem Erwärmen zu Anthrachinon, H_2SO_4 und Cl.

Die Analyse 2 wurde sofort nach dem Umkristallisieren, Analyse 3 und 4 nach mehreren Stunden, Analyse 1 nach einigen Tagen ausgeführt. Die Differenzen sind der leichten Zersetzlichkeit der Substanz zuzuschreiben.

wegen ihrer guten Kristallisierbarkeit identifiziert wurde, ist das weiter unten beschriebene Anthracendisulfid $(C_{14}H_9)_2S_2$, das man aus den Zersetzungsprodukten der Verbindung infolge seiner Schwerlöslichkeit in Benzol isolieren kann.

Gut charakterisierte Verbindungen wurden dagegen erhalten sowohl bei der Einwirkung von neutralem Natriumsulfit, wie von Schwefelnatrium. Mit ersterem vereinigt sich das Anthryldithiochlorid zu dem gut kristallisierenden Natronsalz einer Anthrylthioschwefelsäure. Mit Natriumsulfid gelingt eine glatte Ueberführung in das weiter unten beschriebene Anthrylmerkaptan.

Anthrylthioschwefelsäure.



Schüttelt man die Benzollösung des Anthryldithiochlorids mit einer konz. Lösung von Natriumsulfit bei gewöhnlicher Temperatur, so erstarrt das Ganze zu einem Brei von glänzenden Kriställchen, welche abgesaugt und durch Lösen in wenig warmem Wasser und Aussalzen gereinigt werden. Das in schönen schwach gelblichen Blättchen kristallisierende Natronsalz ist in Wasser leicht löslich, wird aber aus der Lösung schon durch wenig Kochsalz wieder kristallinisch abgeschieden. Die abgesaugten und auf Ton getrockneten Kristalle sind in Methylalkohol leicht löslich und können dadurch von dem mechanisch beigemengten Kochsalz getrennt werden.

Zur Analyse wurde das Bariumsalz durch Zugabe von Chlorbarium zu der warmen, verdünnten, wässrigen Lösung

des Natronsalzes dargestellt. Dasselbe ist wesentlich schwerer löslich und kann durch Umkristallisieren aus warmem Wasser von etwas mitgerissenem Chlorbarium leicht getrennt werden. Es scheint mit Kristallwasser zu kristallisieren, das beim Aufbewahren im Exsikkator entweicht. Die vorher farblosen Blättchen färben sich dabei intensiv zitronengelb, werden aber beim Umkristallisieren aus Wasser, in dem sie sich klar lösen, wieder farblos abgeschieden.

Analyse:

0,1996 g Substanz gaben 0,2571 g $BaSO_4$

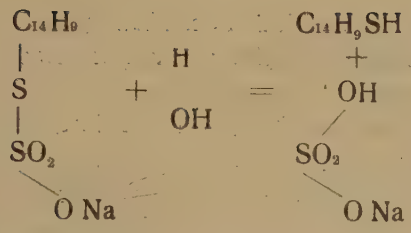
	Ber. f. $(C_{14}H_9S_2O_5)_2Ba$	Gef.
S	17,91 %	17,65 %

Die freie Säure scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure zur wäßrigen Lösung des Natronsalzes in feinen farblosen Nädelchen ab, die in Wasser leicht, in verdünnter Salzsäure schwer löslich sind und bei vorsichtigem schnellen Arbeiten ohne Zersetzung daraus umkristallisiert werden können. Bei längerem Erwärmen trübt sich die Lösung, schnell bei Gegenwart von etwas konz. Salzsäure unter Bildung von Schwefelsäure und Abscheidung eines gelben zunächst milchig verteilten Niederschlages. Dieser kristallisiert aus Xylol in glänzenden, orangegelben Oktaedern vom Smp. 223° und erwies sich als identisch mit dem weiter unten beschriebenen Anthryldisulfid.

Dieselbe Verbindung scheidet sich aus, wenn man das Natronsalz der Säure mit Natronlauge erwärmt. Im Filtrat ist Thiosulfat enthalten, kenntlich an der Ausscheidung von Schwefel und Entwickelung von schwefliger Säure beim Ansäuern, sowie an der Fähigkeit, Chlorsilber zu lösen.

Die Zersetzung in Säuren erfolgt also ähnlich dem von Bunte[11]) beobachteten Zerfall des äthylunterschwefligsauren Natriums (Bunte sches Salz) nach der Gleichung:

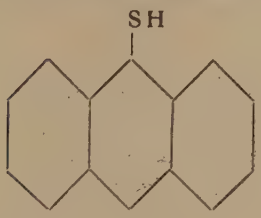
[11]) B. 7, 646 (1874).



Das Merkaptan wird dann sofort zu Disulfid oxydiert.

Für den Zerfall in alkalischer Lösung ließ sich eine befriedigende Gleichung nicht aufstellen.

Anthrylmerkaptan.



Die Einwirkung von Natriumsulfid auf das Anthryldithiochlorid erfolgt erst bei höherer Temperatur und wird zweckmäßig so durchgeführt, daß man wasserhaltiges Natriumsulfid schmilzt und die Schmelze durch partielles Verdampfen des Wassers zunächst auf eine Temperatur von 130° bringt. Nach Eintragen des Dithiochlorids wird unter Rückfluß gekocht, bis sich eine klare orangerote Lösung gebildet hat, die neben Natriumpolysulfiden das Natriumsalz des Anthrylmerkaptans enthält. Man erhält dasselbe in kristallisierter Form in orangegelben breiten Blättchen beim Abkühlen der mit wenig Wasser versetzten Schwefelnatriumschmelze und erreicht eine Trennung von den gelöst bleibenden Polysulfiden durch Absaugen und Nachwaschen mit gesättigter Kochsalzlösung, der man

zweckmäßig, um die Oxydation des Merkaptans zu verhindern, etwas alkalische Hydrosulfitlösung zusetzt. Das Salz löst sich leicht in Wasser und wird unter möglichster Vermeidung von Luftzutritt in verdünnte Essigsäure filtriert, wobei sich das Merkaptan als orangegelber Niederschlag ausscheidet.

Bei späteren Versuchen erwies es sich aber vorteilhafter, das Anthryldithiochlorid in eine alkoholische Lösung von kristallwasserhaltigem Schwefelnatrium einzutragen.

Die Ausführung gestaltete sich folgendermaßen:

140 g kristallwasserhaltiges Schwefelnatrium werden in 250 ccm Methylalkohol gelöst und dann 45 g Anthryldithiochlorid zugegeben. Man kocht ca. 1 Stunde unter Rückfluß, destilliert den Alkohol über freier Flamme vollständig ab und bringt das Merkaptannatrium aus der heißen orangeroten Lösung durch allmählichen Zusatz von gesättigter Kochsalzlösung und Abkühlen in kristallinischer Form zur Ausscheidung. Im übrigen wird wie oben verfahren.

Das auf diesem Wege erhaltene Anthrylmerkaptan ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich und wird aus siedendem Petroläther in schönen Oktaedern erhalten, die bei 90—91° schmelzen.

Die sehr verdünnte Lösung in Eisessig zeigt eine starke blaue Fluoreszenz, die beim Stehen an der Luft nach einigen Tagen verschwindet infolge Oxydation des Merkaptans zum Disulfid. Schneller erfolgt die Oxydation bei Gegenwart von Alkalien, welche das Merkaptan schon in der Kälte momentan aufnehmen. Die Lösungen trüben sich milchig und scheiden das Disulfid in Berührung mit Luft zunächst in außerordentlich feiner Verteilung, in kolloidaler Form ab. Momentane Abscheidung von größeren Flocken, die sich durch Filtration leicht von der Flüssigkeit trennen lassen, erfolgt auf Zusatz von Ferricyankalium oder Jodlösung.

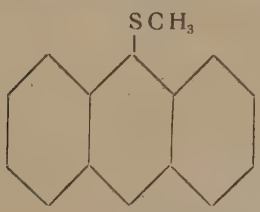
Nach den Angaben von K. Meyer[12]) verwandelt sich Anthranol beim Behandeln mit Lösungsmitteln bei höherer

[12]) l. c. S. 12.

Temperatur zum Teil in das isomere Anthron. Ein analoger Uebergang des Merkaptans konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Beim Umkristallieren aus Aceton, dem Lösungsmittel, das nach Meyer das Gleichgewicht am weitesten zu Gunsten des Ketons verschiebt, wird stets das Anthrylmerkaptan unverändert wieder abgeschieden.

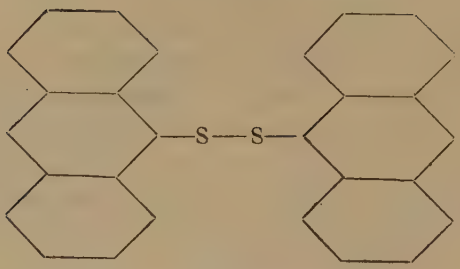
Erwärmen mit Eisessig und einem Tropfen HCl hat allerdings eine deutliche Abnahme der Fluoreszenz zur Folge, beim Abkühlen tritt sie aber in alter Stärke wieder auf. Man könnte also annehmen, daß die Verbindung in der Hitze teilweise in die Ketoform umgelagert ist, dagegen spricht aber, daß nach den bisherigen Beobachtungen an anderen Körpern sich mit zunehmender Temperatur das Gleichgewicht zu Gunsten des Enols ändert. Auf jeden Fall ist die Enolform die weit beständigere.

Anthrylmerkaptanmethyläther.



Die Verbindung wird erhalten, wenn man das Merkaptan in verdünnter Natronlauge löst und mit Dimethylsulfat unter Erwärmen durchschüttelt. Der hierbei zunächst ausfallende alkaliunlösliche Methyläther erstarrt nach kurzer Zeit und wird durch Umkristallisieren aus Petroläther in Nadeln vom Schmelzpunkt 153° erhalten. Er ist in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich.

Anthryldisulfid.



Auf die Bildung dieser Verbindung durch Zersetzung des Anthryldithiochlorids bei höherer Temperatur wurde schon oben hingewiesen. Zur präparativen Darstellung ist dies Verfahren nicht zu empfehlen, da sich neben dem Disulfid nicht kristallisierende amorphe Verbindungen bilden, welche das Disulfid zum großen Teil in Lösung halten und die Isolierung erschweren. Quantitativ bildet sich die Verbindung dagegen in der oben angegebenen Weise durch Oxydation des Merkaptans in alkalischer Lösung, z. B. mit Ferricyankalium. Entsprechend dem doppelten Molekulargewicht ist die Verbindung in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich, wird aber bei langsamem Abkühlen der heißen Xylollösung in schön ausgebildeten, stark glänzenden, meßbaren Kristallen erhalten, die bei 223° schmelzen, und die bei der Schwefelbestimmung folgende Zahlen gaben:

0,2013 g Substanz gaben 0,2243 g $BaSO_4$

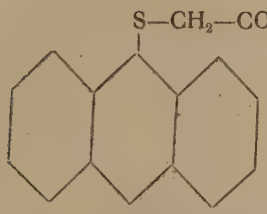
	Ber. f. $C_{28}H_{18}S_2$	Gef.
S	15,32	15,30

Die Substanz zeigte ein eigentümliches und sehr charakteristisches Verhalten ihrer Lösungen bei höherer Temperatur. Die in der Kälte zitronengelbe Xylollösung färbt sich beim Erhitzen schön orangerot, um beim Erkalten wieder zu verblassen. Zersetzung findet hierbei nicht statt. Eine Erklärung

für dies eigentümliche Verhalten ist bereits in der Einleitung versucht.

Von konz. Schwefelsäure wird das Disulfid mit olivgelber Farbe aufgenommen; die Lösung färbt sich unter Entwickelung von SO_2 in der Hitze schwarzbraun. Reduktionsmittel greifen es auffallend schwer an, am leichtesten noch eine bei 120—130° siedende Natriumsulfidlösung, welche es allmählich aufnimmt und aus der sich beim Erkalten die charakteristischen gelben Blättchen des Merkaptans abscheiden.

Anthryl - 9 - Thioglykolsäure.



Wie fast alle Merkaptane setzt sich auch das Anthrylmerkaptan in alkalischer Lösung außerordentlich leicht mit Chloressigsäure um. Zur Darstellung der dabei normalerweise entstehenden Anthrylthioglykolsäure ist eine Isolierung des Merkaptans nicht erforderlich. Man arbeitet vielmehr am einfachsten so, daß man das aus dem Anthryldithiochlorid erhaltene rohe Merkaptannatrium in warmem Wasser löst und in eine Lösung von ca. der berechneten Menge chloressigsaurem Natrium, die durch Zugabe von etwas Natronlauge noch alkalisch gemacht wird, hineinfiltriert. Beim Erkalten der fast farblos werdenden Lösung scheidet sich das Natronsalz der Thioglykolsäure in schönen, glänzenden, breiten Blättern aus, deren Abscheidung eventuell durch Zusatz von etwas Kochsalz vervollständigt werden kann. Man saugt ab, wäscht

mit etwas Kochsalzlösung nach und versetzt die ev. filtrierte Lösung des Natronsalzes in Wasser mit Salzsäure. Die in feinen verfilzten Nadeln ausfallende Säure wird nach dem Abfiltrieren und Auswaschen zur völligen Reinigung, die indes für die Weiterverarbeitung nicht erforderlich ist, aus Benzol umkristallisiert. Man erhält sie so in feinen Nadeln, die nur eine ganz schwach gelbliche Färbung besitzen. Die Säure schmilzt bei 164°.

Analyse:

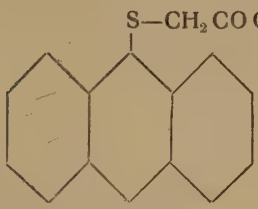
0,1538 g Substanz gaben 0,4016 g CO_2,
0,0636 g H_2O;
0,2004 g „ „ 0,1834 g $BaSO_4$

	Ber. f. $C_{16}H_{12}O_2S$	Gef.
C	71,21	71,62
H	4,62	4,51
S	12,57	11,95

In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von niedrig siedendem Petroläther, ist die Thioglykolsäure leicht löslich. Von kochendem Wasser wird sie nur spurenweise aufgenommen. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit brauner Farbe unter Zersetzung, Chlorsulfonsäure führt sie teilweise unter gleichzeitiger Kondensation und Oxydation in den weiter unten beschriebenen Bis 1—9 anthrylpenthiophenindigo über.

Die in Wasser leicht löslichen Salze des Ammoniaks und der Leichtmetalle besitzen ein hervorragendes Kristallisationsvermögen und sind in dünnen Blättchen aus Wasser leicht kristallisiert zu erhalten. Der in normaler Weise dargestellte Methyläther (durch Einleiten von Salzsäure in die methylalkoholische Lösung gewonnen) kristallisiert aus Methylalkohol in gelben Nädelchen vom Smp. 67°.

Anthryl - 9 - thioglykolsäurechlorid.

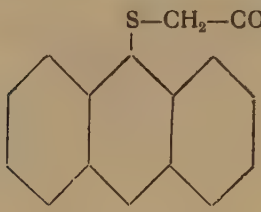


Für die Darstellung des Säurechlorids wurde zuerst die Umsetzung mit Thionylchlorid versucht, mit welchem die Säure auch leicht, schon bei gelindem Erwärmen, unter Entwickelung von Salzsäure reagiert. Es ergab sich jedoch, daß die Umsetzung unter diesen Umständen nicht glatt verläuft, da Thionylchlorid gleichzeitig auch chlorierende Wirkung ausübt, was die Reinigung des entstehenden Säurechlorids bei der Kristallisation sehr erschwert. Sehr glatt erhält man das gewünschte Chlorid dagegen, wenn man die Säure in der ca. zwölffachen Menge niedrig siedenden Petroläthers suspendiert und dann mit der berechneten Menge gepulverten Phosphorpentachlorids unter Rückfluß kocht, bis alles in Lösung gegangen ist. Beim Abkühlen auf 0° kristallisiert der größte Teil des Chlorids (15 g aus 20 g Säure) dann in schönen gelben kompakten Nadeln aus, die abfiltriert mit Petroläther nachgewaschen und an der Luft getrocknet werden.

Aus dem Petrolätherfiltrat wird noch gelöstes Chlorid nach der Zerstörung des Phosphoroxychlorids mit Wasser zweckmäßig in Form des Natriumsalzes der Thioglykolsäure durch Schütteln mit Natronlauge wiedergewonnen.

Das Anthrylthioglykolsäurechlorid ist eine verhältnismäßig recht beständige Verbindung, welche in kristallisiertem Zustand und in Lösung von Wasser nur langsam zersetzt wird. Durch Kochen mit Methylalkohol wurde der oben beschriebene Methyläther erhalten.

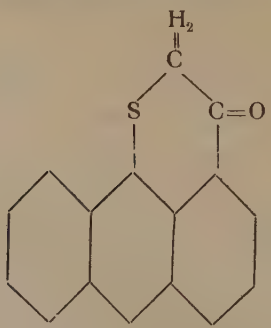
Anthryl - 9 - Thioglykolsäureamid.



Das Amid bildet sich beim Schütteln der ätherischen Lösung des Säurechlorids mit konzentriertem Ammoniak. Der entstehende voluminöse Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser und Aether gewaschen und aus verdünntem Methylalkohol umkristalisiert.

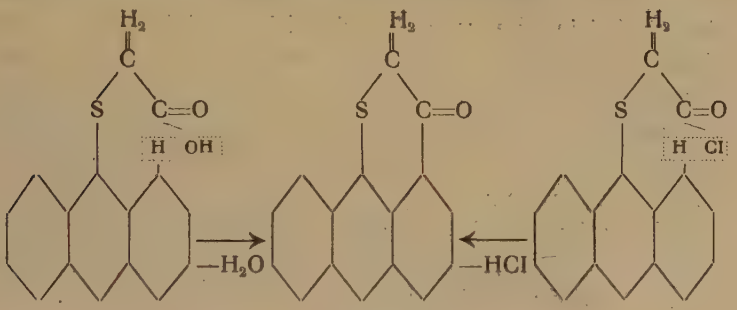
Die Verbindung ist unauslösilch in Wasser, Aether und Petroläther, löslich in warmem Benzol, leicht löslich in heißem verdünntem Alkohol, aus dem sie beim Erkalten in schönen, farblosen, strahlenförmig angeordneten Nadeln auskristallisiert. Sie sintert bei 197°, ohne zu schmelzen.

Anthrylketopenthiophen.



Zur Darstellung dieser Verbindung schienen von vornherein verschiedene Methoden möglich. Man konnte versuchen, sie durch Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln

auf Thioglykolsäure oder durch Einwirkung salzsäureentziehender Mittel auf deren Chlorid darzustellen.



In der Tat läßt sich die Bildung der Verbindung, deren Anwesenheit schon in außerordentlich geringer Menge durch eine sehr charakteristische Reaktion nachweisbar ist, mittels verschiedener Kondensationsmittel leicht konstatieren.

Sie bildet sich, wenn man die Benzollösung der Thioglykolsäure mit Phosphorpentoxyd kocht, ferner bei Zusatz von Schwefelsäurechlorhydrin zu einer Lösung der Säure in indifferenten Lösungsmitteln, wie Nitrobenzol oder Tetrachloräthan, schon in der Kälte.

Handelt es sich um die Reindarstellung der Verbindung in kristallisierter Form, so scheint es am zweckmäßigsten, von dem Säurechlorid auszugehen und dasselbe nach der Friedel-Craftsschen Methode bei gelinder Temperatur in einem indifferenten Lösungsmittel kurze Zeit mit wenig mehr als der berechneten Menge Aluminiumchlorid zu behandeln. Nach zahlreichen Versuchen wurde in folgender Weise verfahren.

Anthrylthioglykolsäurechlorid wird durch Erwärmen mit der zwölffachen Menge niedrig siedenden Petroläthers gelöst und bei 30—40° unter kräftigem Schütteln langsam mit fein gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt. Nach Beendigung der Salzsäureentwickelung gießt man den Petroläther, welcher bei

richtigem Arbeiten kaum noch Säurechlorid enthält, von dem blauschwarzen körnigen Niederschlag ab und zersetzt letzteren durch Zugabe von Eis und etwas Salzsäure. Er verwandelt sich hierbei in eine gelbrote, schnell kristallinisch erstarrende Masse, die nach dem Abfiltrieren und Auswaschen durch Digerieren mit wenig Aether, dann mit etwas kaltem Benzol von geringer dunkelroter Schmiere befreit wird und hierauf durch Umkristallisieren aus siedendem Benzol vollständig gereinigt werden kann.

Man erhält die Verbindung so in ziegelroten glänzenden Kristallchen, die bei 150—152° schmelzen, und die bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

0,1586 g Substanz: 0,4445 g CO_2,
0,0592 g H_2O;
0,2017 g „ : 0,1860 g $BaSO_5$

	Ber. f. $C_{16}H_{10}OS$	Gef.
C	76,76 %	76,46 %
H	4,03 %	4,17 %
S	12,81 %	12,67 %

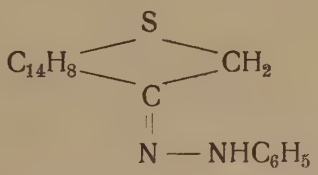
Die Verbindung ist in Alkohol und Aether, sowie in niedrig siedendem Ligroin sehr schwer löslich, leicht in heißen Benzolkohlenwasserstoffen, Eisessig, Essigester und Schwefelkohlenstoff. Die Lösungen in organischen Lösungsmitteln zeigen namentlich in starker Verdünnung eine starke gelbgrüne Fluoreszenz. Von konzentrierter Schwefelsäure wird sie mit braunroter Farbe aufgenommen; bei längerer Einwirkung, schneller beim Erwärmen tritt Zerstörung ein. Chlorsulfonsäure löst unter teilweiser Zersetzung mit olivgrüner Farbe.

Außerordentlich charakteristisch und zum Nachweis schon von sehr kleinen Mengen geeignet ist das Verhalten der Verbindung gegen Aetzalkalien bei Gegenwart von etwas Alkohol. Die Verbindung geht hierbei leicht und glatt in der Kälte mit karminroter Farbe in Lösung, die im Spektroskop keine charakteristischen Absorptionsstreifen, sondern nur eine Aus-

löschung des grünen Teils erkennen läßt. Beim Stehen an der Luft scheiden sich aus der Lösung schnell dunkelgrüne amorphe Flocken ab, und bei etwas größerer Konzentration erstarrt die Lösung zu einem Brei des nachfolgend beschriebenen Farbstoffes.

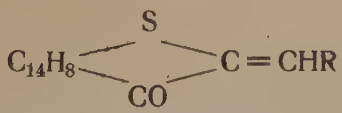
Wie die analogen Sauerstoff- und Schwefelverbindungen der Benzol- und Naphtalinreihe reagiert das Anthrylketopenthiophen sowohl mit Phenylhydrazin in Essigsäure wie mit aromatischen Aldehyden in Gegenwart von Alkalien.

Im ersteren Falle wirkt offenbar die Substanz als Ketoverbindung. Das gebildete Phenylhydrazon



scheidet sich als brauner harziger Niederschlag ab, der auf keine Weise zur Kristallisation zu bringen ist und deshalb nicht näher untersucht wurde.

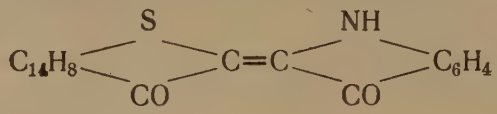
Mit den Aldehyden reagiert dagegen das durch die benachbarte Carbonylgruppe aktivierte Methylen unter Bildung von Thioindogeniden vom Typus



R = aromatischer Rest

Leider gelingt es auch hier nicht, die entstehenden schmierigen Kondensationsprodukte in analysenreine Substanzen überzuführen. Wohl aber kann — wie am Schluß der Arbeit näher

ausgeführt wird — durch Kondensation mit α-Isatinanil ein gut kristallisierender Körper von der Formel

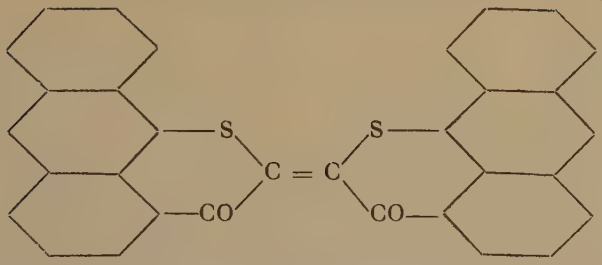


erhalten werden.

Die Bindung der Karbonylgruppe an den Kern wird durch das bei der oxydativen Sprengung des Penthiophenringes entstehende Spaltungsprodukt bewiesen. Chromsäure in Schwefelsäure eignet sich für diese Operation nicht. Gibt man nämlich zu der Lösung der Substanz in konzentrierter Schwefelsäure vorsichtig Chromsäure, so verbrennt das Anthrylketopenthiophen nach vorübergehender Grün- dann Blaufärbung unter Entwicklung von Kohlensäure und Schwefeldioxyd. Dagegen bilden sich mit Chromsäure in Eisessig, in etwas besserer Ausbeute bei der Einwirkung warmer konzentrierter Salpetersäure, geringe Mengen eines wasserunlöslichen Körpers, der von Ammoniak und Alkalien leicht aufgenommen wird, und der beim Erwärmen mit Natronlauge und Zinkstaub eine rote Lösung liefert, die sich an der Luft nach einiger Zeit wieder entfärbt. Nach diesem Verhalten zu urteilen dürfte das erhaltene Oxydationsprodukt mit der von Graebe und Leonhardt[13]) dargestellten 1-Anthrachinoncarbonsäure identisch sein. Damit ist bewiesen, daß am benachbarten 1-(α)-Kohlenstoffatom Ringschluß erfolgt ist.

[13]) Ann. 290, 231 (1896).

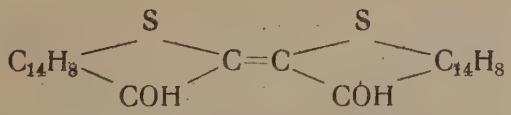
Bis 1-9-anthrypenthiophenindigo.



Die Verbindung entsteht wie oben erwähnt analog der Bildung von Indigo aus Indoxyl oder von Thioindigo aus Oxythionaphten durch Oxydation von Anthrylketopenthiophen.

Zur Darstellung wird das Anthrylketopenthiophen in 50%igem mit einigen Tropfen verdünnter Natronlauge versetztem Methylalkohol gelöst und durch Einleiten von Luft oxydiert, bis die ursprünglich carminrote Farbe vollständig verschwunden ist. Die ausgefallenen grünen Flocken werden abfiltriert, nacheinander mit Methylalkohol, verdünnter Essigsäure und Wasser gewaschen und durch Auskochen mit Wasser gereinigt.

Die so erhaltene Verbindung verhält sich ganz wie ein Küpenfarbstoff. Alkalische Reduktionsmittel wie Hydrosulfit und Schwefelnatrium führen ihn bei Gegenwart von etwas Alkohol in ein wasserunlösliches Leukoderivat von der Formel



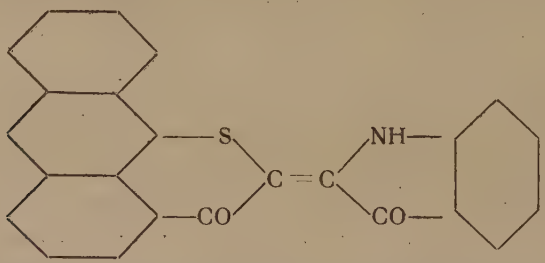
über, das sich in methylalkoholischer Lösung an der Luft sofort wieder oxydiert. Mit konzentrierter Schwefelsäure und Chlorsulfonsäure gibt der Penthiophenindigo eine blaugrüne Lösung, aus der sich beim Verdünnen mit Eiswasser eine nicht näher untersuchte alkaliunlösliche Verbindung abscheidet.

Der Farbstoff ist wegen der Grösse des Moleküls in allen bekannten Lösungsmitteln fast unlöslich und kann daher durch

Kristallisation nicht gereinigt werden. Infolge seiner Zersetzlichkeit bei höherer Temperatur ist es auch nicht möglich, ihn nach dem von P. Friedländer[14]) beim antiken Purpur angewendeten Verfahren im Soxhlet durch fraktionierte Extraktion zu reinigen, obwohl die Löslichkeit in Tetrachloräthan dazu ausreichen würde.

Von einer Analyse mußte deshalb abgesehen werden. Die Verbindung ist aber durch die Analogie zu den niedriger molekularen und deshalb leichter löslichen und gut kristallisierenden Thioindigofarbstoffen der Naphtalinreihe hinreichend charakterisiert.

Es gelang außerdem, das 1—9 Anthrylketopenthiophen durch Kochen der Pyridinlösung mit α-Isatinanil in einen unsymetrischen thioindigoiden Farbstoff von der Formel



überzuführen. Diese Verbindung kristallisiert aus Pyridin in schönen, glänzenden dunkelgrünen Kristallen, die bei 280—290° schmelzen.

Analyse:

0,1264 g Substanz gaben 39 ccm N bei 19°
und 760 mm über 33 %iger KOH

	Ber. f. $C_{24}H_{13}O_2N$	Gef.
N	3,69 %	3,56 %

Der Körper ist löslich in Pyridin, Chinolin und Tetrachloräthan, unlöslich in den meisten übrigen organischen Lösungsmitteln.

---

[14]) M. 28, 991 (1907).

Die vorliegende Arbeit wurde im Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie in Dahlem ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. P. Friedländer,

der die Anregung zu dieser Arbeit gab, sage ich für seine zahlreichen Ratschläge und für seine weitgehende Unterstützung meinen ehrerbietigsten Dank.

Ferner bin ich dem Direktor des Instituts,

Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. F. Haber

sowie seinem Stellvertreter,

Herrn Prof. Dr. H. Freundlich

für das mir entgegengebrachte Wohlwollen zu großem Danke verpflichtet.

Lebenslauf

Am 21. Juli 1890 wurde ich, Alfred Simon, evangelischer Konfession, als Sohn des Gutsbesitzers Wilhem Simon, in Potsdam geboren.

Nach Absolvierung der Vorschule des Viktoriagymnasiums meiner Vaterstadt besuchte ich die Rothertsche Realschule in Blankenburg a. Harz und dann die Oberrealschule in Braunschweig, die ich Ostern 1911 mit dem Zeugnis der Reife verließ, um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Ich studierte in Jena (S. S. 1911), Leipzig (W. S. 1911-12), Kiel (O. 1912—O. 1914) und Berlin (O. 1914—M. 1919).

Bei Ausbruch des Krieges stellte ich mich, da mir der Dienst mit der Waffe damals versagt war, dem Roten Kreuz zur Verfügung und war als Krankenpfleger auf den verschiedensten Kriegsschauplätzen tätig. Anfang 1916 wurde ich zum Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie in Dahlem kommandiert und kurz vor Ausbruch der Revolution dem Hauptgasschutzlager in Adlershof, dem ich bis zum 1. Mai 1919 angehörte, zugeteilt.

Dem Entgegenkommen meiner Vorgesetzten habe ich es zu verdanken, daß ich seit Jahresfrist wieder an einigen Vorlesungen teilnehmen konnte.